

XP-002435574

(C) WPI / Thomson

- AN - 1986-050894 [08]
- AP - JP19840123291 19840614
- PR - JP19840123291 19840614
- TI - Ink compsn. with blue-colouring and low water-solubility - comprises
sulphonated copper phthalo:cyanine deriv. wetting agent and water
- IW - INK COMPOSITION BLUE COLOUR LOW WATER SOLUBLE COMPRISE SULPHONATED
COPPER PHTHALO CYANINE DERIVATIVE WET AGENT
- IN - IKEDA T; KAWASHITA H; SAKAGUCHI S
- PA - (SUMO) SUMITOMO CHEM CO LTD
- (TRAG) TAOKA CHEM CO LTD
- PN - JP61002772 A 19860108 DW198608
- PD - 1986-01-08
- IC - C09B47/24; C09D11/00
- DC - E23 G02
- AB - Ink compsn. comprises si(A) 0.5-20 wt.% dye of formula (I) where CuPc
is Cu phthalocyanine, M is H, alkali metal, NH₄ or organic amine, R₁
and R₂ are each independently H, lower alkyl or hydroxyalkyl, R₃ is
-CH₂-(CH₂)_p- or -CH₂CH₂-(NHCH₂CH₂)_q- (p and q are each 1-4), l and m
are each 0-2, n is 1-4, (l+m+n) is 2-4, one of X or Y is 6-18C
alkylamine or alkoxyalkylamine residue and another is 1-18C
alkylamine, alkoxyalkylamine, alkanol amine or arylamine residue, (B)
1-80 wt.% wetting agent and (C) water.
- USE/ADVANTAGE :
The dye is blue and has low solubility in water to provide easy
purificn. and high compatibility with polyol, cellosolve or carbitol.
The ink compsn. is maintained as very stable soln. even in the case of
small change in the compsn. during the storage or use. It is useful
for printing, writing, recording or as stamp ink and esp. for ink jet
recording without plugging nozzle, in intermittent recording, for long
periods of time.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-2772

⑬ Int. Cl.⁴C 09 D 11/00
C 09 B 47/24

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

7342-4J
8018-4H

⑭ 公開 昭和61年(1986)1月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 インク組成物

⑯ 特 願 昭59-123291

⑰ 出 願 昭59(1984)6月14日

⑱ 発 明 者 川 下 英 夫 茨木市庄2-17-4

⑲ 発 明 者 池 田 卓 雄 八幡市男山雄徳7番地

⑳ 発 明 者 阪 口 早 苗 大阪市東区北浜5丁目15番地 住友化学工業株式会社内

㉑ 出 願 人 田岡化学工業株式会社 大阪市淀川区西三国4丁目2番11号

㉒ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地

明 細 書

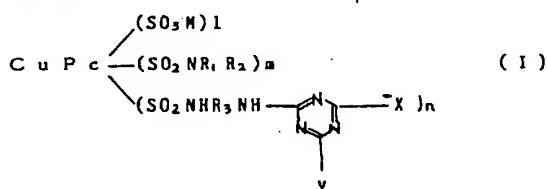
1. 発明の名称

インク組成物

2. 特許請求の範囲

染料、湿潤剤及び水を主成分とするインク組成物において、下記一般式(I)で示される染料を含むことを特徴とするインク組成物。

一般式(I)



(式中、CuPcは銅フタロシアニンを示す。
Mは水素、アルカリ金属、アンモニアまたは有機アミンを示す。R₁及びR₂は水素、低級アルキル基またはヒドロキシアルキル基を示し、
R₃はCH₂(CH₂)_p、-CH₂CH₂(NHCH₂CH₂)_q[p及びqは1~4]を示す。1及びmはそれぞれ0、1、2または3を、nは1、2、3、または4を示し、1+m+n

の合計は2、3または4である。XおよびYは何れか一方はC₆~18のアルキルアミン残基又はアルコシアルキルアミン残基であり、他方はC₁~18のアルキルアミン残基、アルコシアルキルアミン残基、アルカノールアミン残基又はアリアルアミン残基である。)

3. 発明の詳細な説明

(1) 産業上の利用分野

本発明は印刷用、筆記具用、記録計用、スタンプ用等に適した水性インク組成物に関し、特にインクジェット記録において長時間の間欠使用にもノズル詰り等を起すことなく優れたブルー色の画像を形成し得るインクジェット記録用水性インク組成物に関する。

(2) 従来の技術

通常、水性インク組成物は、基本的には染料及び湿潤剤といわれる多価アルコールまたはそのエーテル類と水とより構成されるものであるが、特に該インクを用いて良好なインクジェット記録を行うためには、使用するインクに種々の条件が

必要となる。

まず液滴発生方法や液滴飛翔方向制御方法に応じたインク物性値として、インクの粘度、表面張力、比電導度、密度が適正範囲に含まれることが必要である。そして、長期間保存、長期間使用あるいは記録休止中に化学変化等により析出物が生じてはならないし、また、インク物性値が変化してはならない。記録装置の吐出ノズルは一般に直径10～60μ程度であり、析出物によりノズルが詰まると、液滴の吐出ができなくなる。ノズルが完全に詰まらなくともノズル近傍に固形分、粘着物が付着したり、インク調合時に所望の値に調整され

たインク物性値が変化したりすると、記録性、吐出安定性、吐出応答性が低下する。

そして、記録される画像が十分にコントラストが高く、鮮明であり、かつ耐水性、耐光性、耐摩耗性を有することも当然求められている。

従来から、水性インク用のブルー色染料としては、水溶性でかつ、耐水性、耐光性に優れる直接

染料や酸性染料が使用されている。例えばブルー染料としてはC.I.ダイレクトブルー1、8、71、76、78、108、163、195、202、236、C.I.アシッドブルー1、7、126、175、234等がある。

しかしながら従来の直接染料は溶解性が悪いことから画像濃度、コントラストを充分にあげることができないし、保存中や使用中に染料が凝集沈殿してノズル詰りを起しやすい。この欠点を改善するために、染料溶解剤として各種有機アミンや界面活性剤を添加しているが、これらの添加剤によって記録装置を構成する各種部材の腐蝕が起ったり、インク液が泡立ってノズル詰りや画像が不明になったりする。又、従来の酸性染料を用いた場合には色調が鮮明であるが、特に耐水性に劣り、特殊紙を使用しなければならない。

このような事情から水性インク、特にインクジェット記録用インクとしては、溶解性に優れて保存安定性やノズルの目詰りに対して良好な成績を示し、且つ耐水性、耐光性に優れた画像を形成し得る染料が強く要請されている。

(3) 発明が解決しようとする問題点

本発明者らは、上述したような従来の水性インク、特にインクジェット記録用インクの欠点を改良すべく研究するなかで、特にノズルの詰り原因について深く追究し、インクの噴射を間欠的に長期間行なっている間に、ノズル先端周辺に付着したインク組成物の微小変化、特に水の含有比率が低下し、これが水溶性染料やベヒクル低溶解物の凝集沈殿を促し、ひいてはノズル目詰りを惹き起していることを知った。本発明はかかる知見に基づいて成されたものである。

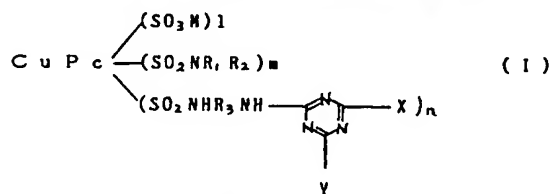
すなわち、本発明の目的は、水性インク特にインクジェット記録用インクの諸要求特性の全てを満足した組成物を提供するものである。特にインクの保存中や使用中に全く目詰りを起さない改良された水性インク組成物用染料を提供することである。他の目的は良好な水性インク用として容易に高純度品を得ることのできる染料の提供にある。

(4) 問題点を解決するための手段

本発明の目的を達成するための手段としては、

水に対する親和性よりも寧ろ、湿潤剤に対する親和性の方が高い特殊構造の染料を使用したことであって、その構成は下記のとおりである。

染料、湿潤剤及び水を主成分とするインク組成物において、下記一般式(1)で示される染料を含むことを特徴とするインク組成物である。



(式中、CuPcは銅フタロシアニンを示す。Mは水素、アルカリ金属、アンモニウムまたは有機アミンを示す。R₁及びR₂は水素、低級アルキル基またはヒドロキシアルキル基を示し、R₃は-CH₂(CH₂)_p、-CH₂CH₂(NHCH₂CH₂)_q(p及びqは1～4)を示す。1及びmはそれぞれ0、1、2または3を、nは1、2、3、または4を示し、1+m+nの合計は2、3または4である。XおよびYは何れか一方はC₆-₁₈のアルキルアミン残基又はアルコキシアルキル

アミン残基であり、他方は C_{1-18} のアルキルアミン残基、アルコキシアルキルアミン残基、アルカノールアミン残基又はアリールアミン残基である)

本発明に使用される一般式(I)に示される染料において NR_1R_2 で表わされアミンの具体的な例としては NH_2 、エチルアミン、ジメチルアミン、メチルエチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、オクチルアミン、エタノールアミン、ブタノールアミン、ジエタノールアミン、オクタノールアミン等が挙げられる。また NHR_3NH で表わされるポリアミンの具体的な例としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等である。

本発明に使用される一般式(I)に示される染料においてXまたはYで表わされる残基に相当する C_{6-18} のアルキルアミンおよびアルコキシアルキルアミンの具体的なものとしては、例えばヘキシルアミン、2-エチルブチルアミン、ジイソ

プロピルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、N,N-ジブチルアミン、N-エチル-N-ヘキシルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ノニルアミン、ジアミルアミン、ドデシルアミン、ジオクチルアミン、セチルアミン、ステアリルアミン、メトキシヘキシルアミン、プロボキシブチルアミン、ブトキシヘキシルアミン、ヘキシルオキシエチルアミン、2-エチルヘキシルオキシプロピルアミン等が挙げられる。 C_6 以下の低級アルキルアミンおよびアルコキシアルキルアミンとしては、例えばメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、メチルエチルアミン、メトキシエチルアミン、エトキシエチルアミン、プロボキシエチルアミン等が挙げられる。またアルカノールアミンとしては、例えばエタノールアミン、ジエタノールアミン、プロパノールアミン、ブタノールアミン、ヘプタノールアミン、オクタノールアミン等が挙げられる。アリールアミンとしては例えば、アニリン、アニリンスルホン酸、

トルイジン、ベンジルアミン等である。

またMの有機アミンとしては、上述した C_{6-18} アルキルアミンまたはアルコキシアルキルアミンであってもよいし、その他のアミン類、例えば C_{1-5} のアルキルアミンまたはアルコキシアルキルアミン、またはアルカノールアミン、アニリン、ベンジルアミン、シクロアルキルアミン等も含まれる。

上記一般式(I)のX又はYに示されるアルキルアミンまたはアルコキシアルキルアミン残基が C_6 以下では染料自体の精製が容易でなく、染料の水溶性が強く、且つ、耐湿潤剤親和性に劣るために、長期使用中にノズルの目詰りが起り、画像の耐水性が劣る。また C_{18} 以上になると染料の水及び湿潤剤に対する親和性が共に劣り、多量の溶剤を必要とし、それでもなお画像濃度が上らず、保存安定性、ノズル詰り等、全ての条件で不適である。

本発明に使用する一般式(I)の染料は、例えば銅フタロシアニンを常法により必要量のスルホン

化またはクロルスルホン化し、アルカリ金属、アミンまたはアルキレンポリアミンと反応させて得た中間染料1モルと、ハロゲン化シアヌル1モルとを、常法により縮合し、ついで、X相当アミンを、さらにY相当アミンを常法によって反応させることによって容易に得ることができる。

これらの染料は本質的に水溶性に乏しいために、合成中に副生する無機塩等の不純物との分離が簡単で、高純度品を得やすい。

一般式(I)に示される染料としては例えば、表1に示すものが挙げられる。

本発明に使用される湿潤剤としては、従来水性インク用に使用されたものが適用することができるが、特に熱的に安定なものが好適に使用される。例えば、多価アルコール類、セロソルブ類、カルビトール類等で、具体的には、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチ

ルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等が挙げられる。これらの他に通常染料溶解剤として用いられるジメチルホルムアミド、ピロリドン、アルコール、アルカノールアミン等も使用することができる。

本発明の水性インク組成物としては、染料、湿潤剤および水を基本構成とする。一般式(I)に示される染料の添加量は、インク組成物100重量部中に通常0.5~20重量部、好ましくは1~15重量部含有せしめる。0.5重量部より少ないと色が薄く、20重量部を超えると長時間経時した場合、沈澱析出が生ずることがある。

また一般式(I)に示される染料は、通常ブルー色で単独または数種を併用することができ、これらの染料の特性を損なわない範囲において従来使用された水性インク用染料も併用することができ

る。又湿潤剤は記録媒体液(ベヒクル)に所望される特性を満足するように所望に応じて必要量添加されるものであるが、その添加量はインク組成物100重量部中、通常1~80重量部含ませることが好ましい。これらの湿潤剤は単独で使用される他、互いに悪影響を及ぼさない条件において二種以上混用してもよい。

本発明に於いて一層顕著な特性を具備せしめるために従来使用された種々の添加剤が用いられる。例えば、防腐、防カビ剤としてデヒドロ酢酸ナトリウム、2,2-ジメチル-6-アセトキシジオキサン、チオグリコール酸アンモン等、防錆剤として酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト等、その他紫外線吸収剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、pH調整剤、比抵抗値調整剤、赤外線吸収剤等である。

(5) 作用および効果

本発明の水性インク組成物に使用する一般式(I)に示される染料は従来の水性インク組成物に用いる染料物性とは異なり、水溶性に乏しいの

が一つの特色であり、同時に多価アルコールやセロソルブ、カルビトールに対する親和性を向上させているのが他の特色となっている。

かゝる構成を選定したことによって広範囲な組成に充分対応でき、或いは保存中や使用中のインク組成の多少の変化に対しても極めて安定性の高い溶液状態が常に保持できるようになった。このことと、一方で染料合成時に従来の染料に比して副生無機物の分離が容易となり、高純度染料が得られるようになったことが相乗して、画像を高濃度かつ鮮明とすることができるようになった。

(6) 実施例

以下に本発明を実施例により述べるが、本発明は本例に限られるものではない。

実施例1~12、比較例1~3

表2の各配合組成の成分をよく混合、50℃で充分攪拌した後、0.5μのメンブランフィルターで加圧濾過を行ない記録液を調製した。

各記録液の保存安定性、噴射安定性、画像鮮明性の各項目について試験を次の要領で行ない、そ

の結果を表2に示した。

1) 保存安定性

インクをバイレックス試験管に密封し、0℃、50℃でそれぞれ1ヶ月放置した後、析出物の発生の有無を調べた。析出量を次の如く表示した。

◎	析出物全くなし
○	" 殆んどなし
△	" 少量あり
×	" 多量あり

2) 噴射安定性

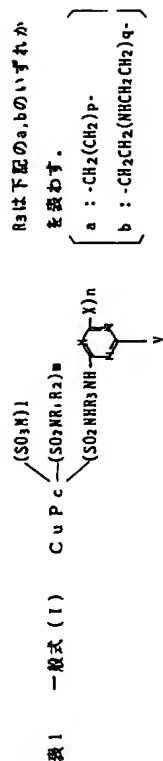
インクを孔径30μのノズルを有するインクジェット装置のインクタンクに入れ、1秒間隔で1秒噴射するサイクルを24時間行った後、停止状態で10日、20日、30日、60日及び90日の各期間室温で放置した後、再噴射し、ノズルの目詰りの有無を調べた。目詰りを起すことなく再噴射可能な最大放置日数を表示した。

3) 画像鮮明性

2)のインクジェット装置を用いて上質紙にジェット記録し、鮮明性を肉視判定した。

◎ 優れる。○ 普通。△ 不充分。× 劣る。

表2の結果から明らかであるとおり、本発明水性インク組成物は従来染料を使用したインクに比して、ブルーの画質もよく、長期間の保存に堪えかつ、ノズルの目詰りも改良されていることがわかる。









材料No	l	m	n	M	R ₁	R ₂	R ₃		X	Y
							a,b	p,q		
A	1	1	1	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	a	1	NHC ₆ H ₁₃	NHC ₆ H ₉
B	1	1	2	Na	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	a	2	NHC ₁₀ H ₃₇	NHC ₈ H ₆ OC ₄ H ₉
C	0	0	3	-	-	-	a	3	NHC ₁₂ H ₂₅	
D	0	0	4	-	-	-	a	4	NHC ₈ H ₆ OC ₄ H ₉	
E	1	1	2	NH ₃ C ₆ H ₁₇	CH ₂ CH ₂ OH	H	b	1	NHC ₃ H ₆ OC ₁₂ H ₂₅	NHC ₂ CH ₂ OH
F	2	1	1	NH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	H	H	b	2	NHC ₃ H ₆ OC ₈ H ₁₇	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂
G	3	0	1	K	-	-	b	3	NHC ₁₀ H ₃₇	
H	0	2	2	-	C ₂ H ₅	H	b	4	N(C ₈ H ₁₇) ₂	NHC ₂ CH ₂ OH
I	0	3	1	-	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	a	1	NHC ₁₀ H ₃₃	NHC ₈ H ₆ CH ₂ OH
J	0	1	3	-	H	H	a	1	NHC ₈ H ₁₇	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂
K	1	0	2	NH ₄	-	-	a	2	NHC ₄ H ₉	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂
L	1	1	2	Na	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	a	3	NHC ₃ H ₆ OC ₄ H ₉	NHC ₃ H ₆ OC ₄ H ₉
M	1	2	1	Li	H	H	a	4	NHC ₈ H ₁₇	NHC ₈ H ₁₇
N	1	2	1	Na	CH ₃	CH ₃	b	1	NHC ₄ H ₁₃	NHC ₂ H ₅
O	0	0	4	-	-	-	b	2	NHC ₄ H ₁₃	NHC ₃ H ₇
P	0	0	3	-	-	-	b	3	NHC ₃ H ₆ OC ₈ H ₁₇	NHC ₃ H ₇
Q	0	0	2	-	-	-	b	4	NHC ₃ H ₆ OC ₄ H ₉	NHC ₂ CH ₂ OH
R	0	1	1	-	H	H	a	1	NHC ₁₀ H ₃₇	NHC ₂ CH ₂ OH
S	1	0	1	Na	-	-	a	1	NHC ₁₂ H ₂₅	
T	0	2	1	-	H	H	a	1	NHC ₆ H ₁₃	
U	2	0	1	Na	-	-	a	1	NHC ₃ H ₆ OC ₁₂ H ₂₅	
V	4	0	0	Na	-	-	-	-	-	-
W	0	4	0	-	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	-	-	-	-
X	0	4	0	-	H	CH ₂ CH ₂ NH ₂	-	-	-	-

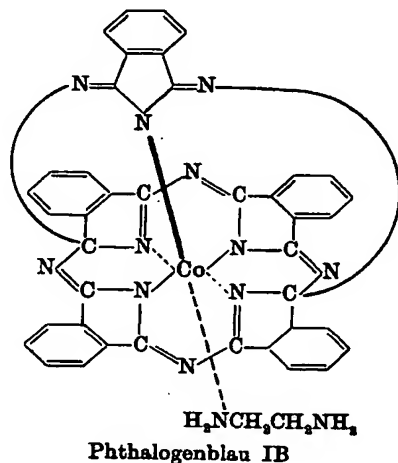
表 2

注：配合組成は重量部で示す。

	例 No.		実 施 例												比較例		
	使用染料	No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
		量	A	B	G	H	J	K	L	M	P	R	T	U	V	W	X
配 合 組 成	エチレングリコール				15	35		20	30	20	30	20		20	20	15	15
	ジエチレングリコール			25			5					20	10			5	5
	ポリエチレングリコール #400		10	10	10	10	15	15		15	15	20	5	20	20	20	20
	グリセリン		5			5			10		5		5				
	エチルセロソルブ							8				5					
	メチルカルビトール				5			5		30					10	10	10
	ブチルカルビトール						10		10				20	20			
	N-メチル-2-ピロリドン		15	5			10	2	5								
	イオン交換水		56.5	56.5	56.5	46.5	56.5	46.5	41.5	31.5	46.5	31.5	56.5	36.5	46.5	46.5	46.5
試 験 項 目	保存安定性	0℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
		50℃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	△
	噴射安定性	(日)	90>	90	90>	90	90>	90	90	90	90>	90	90	90	20	30	20>
	画像	鮮明性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		色調	青	青	青	青	青	青	青	青	青	青	青	青	青	青	青

Cyclo-tetraisoindolenin-(endo-isoindolenino)-Komplex, dessen Äthylendiaminderivat als *Phthalogenblau IB* im Handel ist¹.

Man erhält den Komplex bei 16stündigem Erwärmen von Phthalsäureanhydrid, Harnstoff, wenig Ammoniumnitrat, wasserfreiem Kobalt-II-chlorid und einer katalytischen Menge Ammonmolybdat in Nitrobenzol auf 180° C unter Durchleiten von Luft. Beim Verrühren mit Äthylendiamin und Methanol bei 10—15° C wird das Chlorid ins Äthylendiaminderivat übergeführt².



3. Substitution und Derivate

Die Substitution des Phthalocyanins erfolgt in den Benzolringen. Von technischer Bedeutung sind vor allem die Chlorierung und die Sulfonierung.

Durch direkte *Chlorierung* lassen sich bis zu 16 Chloratome in das Phthalocyanin einführen. Die Farbe ändert sich dabei von Blau nach Grün, jedoch erst nach Eintritt von mehr als 12 Chloratomen. Man nimmt deshalb an, daß zuerst die Stellungen 4 und 5 der Benzoreste und erst nachher die sterisch gehinderten Stellungen 3 und 6 substituiert werden. Eine Stütze für diese Annahme bildet die Tatsache, daß aus 3,6-Dichlor-phthalsäureanhydrid ein grünes Oktachlorphthalocyanin erhältlich ist, wogegen das bei direkter Chlorierung entstandene Oktachlorphthalocyanin immer noch blau ist. In der Technik chloriert man nur das Kupfer-Phthalocyanin, und zwar entweder drucklos in Trichlorbenzol mit Antimonpentachlorid als Katalysator, in einer Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Schmelze, einer Phthalsäureanhydrid-Schmelze oder unter Druck in Tetrachlorkohlenstoff bei 160—180°. Statt nachträglich zu chlorieren kann man auch vom Tetrachlorphthalsäure-

¹ DBP 861 300 (1955); DBP 899 698 (1954).

² DBP 839 939 (1952); DBP 855 710 (1953).

³ DRP 717 164 (1942).

anhydrid ausgehen und dieses in das Hexadekachlor-Phthalocyanin überführen¹. Ein grünes Oktachlor-Phthalocyanin ist, wie bereits erwähnt, aus 3.6-Dichlor-phthalsäureanhydrid erhältlich.

Die *Sulfonierung* des Phthalocyanins mit 26%igem Oleum bei 45–60° C führt zu einer Disulfonsäure², die als Direktfarbstoff auf Baumwolle verwendet wurde. Bei fortgesetzter Sulfonierung entsteht eine Tetrasulfonsäure; die Sulfonsäuregruppen dürften dabei vorwiegend in die Stellungen 4 oder 5 der Benzoreste, zu einem geringeren Teil wohl auch in die Stellungen 3 oder 6 eintreten. Eine rotstichigere Phthalocyanin-tetrasulfonsäure entsteht bei der Synthese aus 4-Sulfo-phthalsäureanhydrid³. Mit Chlorsulfonsäure wird Phthalocyanin bereits bei 30° C in das Tetrasulfochlorid übergeführt⁴, aus dem verschiedene Farbstoffe hergestellt werden. Durch Umsetzung mit aliphatischen Aminen erhält man daraus alkylsubstituierte Sulfonamide, die beim Vorliegen eines langkettigen Alkylrestes in organischen Lösungsmitteln gut löslich sind und als Lackfarbstoffe verwendet werden⁵. Mit p- oder m-Phenylendiamin-sulfonsäure lassen sich sulfonsäuregruppenhaltige, wasserlösliche Aminosulfonamide darstellen, die auf Reaktivfarbstoffe weiterverarbeitet werden, indem die freie Aminogruppe mit einer reaktiven Gruppe umgesetzt wird, beispielsweise einem Cyanurchloridrest⁶. Umsetzung mit geeigneten Amino-thiosulfonsäuren wie m-Aminobenzylthiosulfonsäure oder β -Aminoäthylthiosulfonsäure führt zu wasserlöslichen Polykondensationsfarbstoffen (vgl. S. 450), zu denen das @Inthionbrillantblau I5G gehört. Die Reduktion des Sulfochlorides mit Zink und Säure liefert das entsprechende Tetramercaptan, das wie ein Schwefelfarbstoff gefärbt werden kann. Durch energische Alkylierung läßt sich die Mercapto- in eine Sulfoniumgruppe überführen.

Carbonsäuregruppen lassen sich mit Phosgen und Aluminiumchlorid einführen; dabei werden primär die Säurechloride gebildet⁷. Von praktischem Interesse ist die *Chlormethylierung*, da sich das Halogen der Chlormethylgruppe durch geeignete wasserlösliche Reste ersetzen läßt, ohne daß dadurch der Farbton des Phthalocyanins wesentlich verändert wird. Die Einführung erfolgt mit Bis-chlormethyläther und wasserfreiem Aluminiumchlorid in Gegenwart von Triäthylamin⁸. *Tetranitrophthalocyanine* sind aus Nitrophthalsäureanhydrid zugänglich; durch Reduktion lassen sich daraus die entsprechenden Aminophthalocyanine darstellen. Eine praktische Bedeutung besitzen sie nicht.

Die *Oxydation* von Kupfer-Phthalocyanin mit hochprozentiger Salpetersäure in Nitrobenzol führt zu einem Dintrat, aus dem sich durch Verseifung ein Dihydroxy-Kupfer-Phthalocyanin gewinnen läßt, das mit zwei Molen Pyridin kristallisiert. Kobalt-II-Phthalocyanin wird bei derselben Umsetzung zum Kobalt-III-Komplex oxydiert, der mit Methanol in die Methoxyverbindung übergeht⁹. Bei der

¹ EP 585 727 (1948).

² DRP 663 003 (1938).

³ LINSTAD, R. F., u. F. T. WEISS: J. chem. Soc. [London] 1950, 2975.

⁴ EP 515 637 (1940).

⁵ DRP 696 591 (1940).

⁶ Vgl. z.B.: Belg. P. 594 115 (1960); Belg. P. 602 405 (1961).

⁷ EP 510 091 (1939).

⁸ AP 2435 307 (1948).

⁹ BAUMANN, F., B. BIENERT, G. RÖSCH, H. VOLLMANN u. W. WOLF: Angew. Chem. 68, 145 (1956); vgl. auch: CAHILL, A. E., u. H. TAUBE: J. Amer. chem. Soc. 73, 2847 (1951).